

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **09-048908**(43)Date of publication of application : **18.02.1997**

(51)Int.Cl.

**C08L 67/02****C08G 63/16****C08K 3/34****C08K 9/04**(21)Application number : **08-134968**(71)Applicant : **TORAY IND INC**(22)Date of filing : **29.05.1996**(72)Inventor : **OOME HIROKAZU  
YAMANAKA TORU  
KUMAKI JIRO**

(30)Priority

Priority number : **07134305** Priority date : **31.05.1995** Priority country : **JP****(54) COMPOSITE POLYESTER MATERIAL AND ITS PRODUCTION**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composite polyester material improved in rigidity, strengths, heat resistance, toughness, processability and surface appearance by dispersing an organic-modified product (B) of a layered compound having a cation exchange capacity in a thermoplastic polyester (A) in the form of single layers.

**SOLUTION:** A composite polyester material comprising 100 pts.wt. component A and 0.5-10 pts.wt. component B, wherein component B has an average gravity center distance of 80 $\mu$ m or above and a content of aggregates of below 0.5 pt.wt. per 100 pts.wt. component A is provided. Component A is a high-molecular-weight thermoplastic resin (e.g. polybutylene terephthalate) having ester linkages in the main chain. Component B is the one prepared by ion-exchanging the interlaminar metallic cations of a layered compound for organic cations. This is produced by ion-exchanging the metallic ions of a layered compound (e.g. montmorillonite) for organic cations (e.g. 12-aminododecanoate ions), adding the ion-exchanged product to a polyester-forming monomers, applying force (e.g. ultrasonic waves) of increasing the interlaminar distance to sufficiently introduce the monomers among the layers and polymerizing the monomers.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 29.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3550878

[Date of registration] 14.05.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-48908

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K J S		C 0 8 L 67/02	K J S
C 0 8 G 63/16	NMD		C 0 8 G 63/16	NMD
C 0 8 K 3/34			C 0 8 K 3/34	
9/04	K K G		9/04	K K G

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平8-134968	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月29日	(72) 発明者	大目 裕千 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平7-134305	(72) 発明者	山中 亨 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(32) 優先日	平7(1995)5月31日	(72) 発明者	熊木 治郎 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリエステル複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】機械特性、耐熱性、表面外観、靱性、加工性に優れたポリエステル複合材料を提供する。

【解決手段】カチオン交換能を持つ有機物変性層状化合物が熱可塑性ポリエステル中に単層のレベルで高分散していることを特徴とするポリエステル複合材料およびその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン交換能を持つ層状化合物の有機変性体が熱可塑性ポリエステル中に単層のレベルで分散していることを特徴とするポリエステル複合材料。

【請求項2】 熱可塑性ポリエステル100重量部とカチオン交換能を持つ層状化合物の有機変性体0.5～10重量部からなり、層状化合物の有機変性体が平均重心間距離80オングストローム以上でかつ凝集物の含有率が熱可塑性ポリエステル100重量部に対し0.5重量部未満で分散していることを特徴とするポリエステル複合材料。

【請求項3】 カチオン交換能を持つ層状化合物の有機変性体の製造に、ポリエステルのモノマと反応性のある官能基を有する有機カチオンが用いられていることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエステル複合材料。

【請求項4】 カチオン交換能を持つ層状化合物の有機変性体の製造に、ポリエステルのモノマ及びポリマの両方と相溶性を有する有機カチオンが使用されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリエステル複合材料。

【請求項5】 ヒンダードフェノール化合物を全組成に対して0.02～2重量%含む請求項1または2に記載のポリエステル複合材料。

【請求項6】 有機ホスファイト、またはホスホナイト化合物を全組成に対して0.02～2重量%含む請求項1または2に記載のポリエステル複合材料。

【請求項7】 カチオン交換能を持つ層状化合物の層間金属カチオンを有機カチオンでイオン交換した後、ポリエステル形成性モノマ中に添加し、層間を拡げる力を与えることにより十分量のモノマを層間に導入した後に、重合を行うポリエステル複合材料の製造方法。

【請求項8】 超音波を用い層間にモノマを導入することを特徴とする請求項7に記載のポリエステル複合材料の製造方法。

【請求項9】 ホモジナイザを用い層間にモノマを導入することを特徴とする請求項7に記載のポリエステル複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械特性、耐熱性に優れると同時に靱性、加工性、表面外観に優れたポリエステル複合材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）などの熱可塑性ポリエステルは優れた耐熱性や機械的性質、耐薬品性、加工性などを有しているため、繊維、フィルム、成形品などとして広範囲で用いられている。また、ポリエステル単独では機械物性や耐熱性が不十分な場合には、

無機強化剤を複合することにより機械物性、耐熱性を向上させて用いられる場合も多い。しかし、十分な機械物性、耐熱性の改善のためには多量の強化剤を添加する必要があるが、この場合強度や耐熱性は向上するものの靱性や表面外観、加工性は大きく低下し、また比重が増加するという欠点がある。これらの欠点を改善するために、無機強化材と耐衝撃性改良剤との併用などが提案され、ある程度の効果を示しているが、無機強化材を添加しない場合に比較すると靱性や表面外観、加工性は大きく低下し、比重も大きいままである。

【0003】特開昭62-74957号公報には、ポリアミド中に層状粘土鉱物が均一に分散した強度、剛性、耐熱性に優れた複合材料並びに製造方法が開示され、この方法によると少量の無機物の添加で機械特性が大きく向上すると同時に靱性や表面性の低下の少ない材料が得られている。この複合材料は層状化合物を膨潤剤で前処理し、ポリアミドモノマーと混合後に重合させ製造するが、この方法をポリエステルに適用しても、ポリアミドの場合のような粘土の均一な分散は得られない。特開平3-62846号公報においては相溶化剤の添加により分散性の改良が試みられているが、分散性が不十分のため機械物性並びに耐熱性の向上が小さく、靱性の低下も大きい。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、上述の従来技術の問題点を解消し、層状化合物が単層のレベルで熱可塑性ポリエステルに均一に分散し、剛性、強度、耐熱性に優れると同時に靱性、加工性、表面外観に優れたポリエステル複合材料ならびにその製造方法を得ることを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を達成するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明はカチオン交換能を持つ層状化合物の有機変性体が熱可塑性ポリエステル中に単層のレベルで分散していることを特徴とするポリエステル複合材料及びその製造方法に関するものである。

## 【0006】

【発明の実施の態様】以下本発明を詳細に説明する。本発明のポリエステル複合材料は以下のような熱可塑性ポリエステル及びカチオン交換能を有する層状化合物の有機変性体により構成される。

【0007】本発明に用いる熱可塑性ポリエステルとしては主鎖にエステル結合を有する高分子量の熱可塑性樹脂を言い、非液晶性ポリエステルであっても液晶性ポリエステルであってもよい。具体的にはカルボン酸またはそのエステル誘導体を主成分とする酸成分とジオール成分の重縮合物、ヒドロキシカルボン酸またはそのエステル誘導体の重縮合物、カルボン酸またはそのエステル誘導体を主成分とする酸成分と環状エーテル化合物から得

られる重縮合物、環状エステル化合物の開環重合物などが挙げられる。

【0008】カルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、クロルフタル酸、ニトロフタル酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、メチルテレフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルイソアロピリデンジカルボン酸、1, 2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-エタン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸、マレイン酸およびフマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などがあげられる。

【0009】ヒドロキシカルボン酸成分としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4'-ヒドロキシ-ビフェニル-4-カルボン酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸などがあげられる。

【0010】グリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 10-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヒドロキノ、レゾルシノール、ビスフェノールAおよび2, 2-ビス(2'-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどがあげられる。

【0011】環状エーテル化合物としては、エチレンオキシドやプロピレンオキシドなどを挙げることができ、環状エステル化合物としては、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -プロピルラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0012】具体的な好ましいポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリシク

ロヘキシレンジメチレンイソフタレート/テレフタレート、p-ヒドロキシ安息香酸/ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。

【0013】本発明で用いるカチオン交換能を持つ層状化合物の有機変性体とは、層状化合物の層間金属カチオンを有機カチオンでイオン交換し、層状化合物を有機物で変性したものである。

【0014】本発明で用いるカチオン交換能を持つ層状化合物は、幅0.05~0.5 $\mu$ m、厚さ6~15オングストロームの板状物が積層した構造を持ち、カチオン交換容量が0.2~3meq/gのものであり、好ましくは幅と厚さの比が500以上で、カチオン交換容量が0.8~1.5meq/gのものである。

【0015】層状化合物の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、マガティライト、バーミキュライト、ハロイサイト、膨潤性マイカ、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどがあげられ、モンモリロナイト、サボナイトなどのスメクタイト族粘土鉱物が好ましい。これらは天然のものでも人工のものでもよい。

【0016】本発明に用いる有機カチオンとしてはA'-B-Cで表される構造を持つもので、A'はアンモニウムイオン、ビリジニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどのカチオンで、Bは炭素を主体とした単鎖または複鎖の鎖状物であり、これらの鎖中にはカルボキシル基、カルボニル基、ニトロ基、チオール基、エポキシ基などの官能基、酸素やイオウなどのヘテロ原子を含んでもよい。Cは水素またはカルボキシル基、エポキシ基、ニトロ基、ビニル基、チオール基などの官能基である。このような構成の有機カチオンは、1分子中に1つ以上のポリエステルのモノマと反応しうる官能基を持つか、または有機カチオンがモノマおよびポリマと相溶性を持つことが、層間にモノマが安定に存在しかつ重合中のポリマと層状化合物の分離を抑制できるので好ましい。有機カチオンの鎖長は特に限定するものではないが、カチオン末端ともう一方の末端の長さが8オングストローム以上の長さを持つことが好ましい。これらの有機カチオンは単独で用いても良いし、二種以上の混合物として用いても良い。

【0017】有機塩の具体例としては、12-アミノドデカン酸、16-アミノヘキサデカン酸、18-アミノオクタデカン酸、1-アミノ-11-クロロウンデカン酸、ポリアルキレングリコールアミンなどがあげられる。

【0018】本発明のポリエステル複合材料は熱可塑性ポリエステル100重量部に対し0.5~10重量部のカチオン交換能を持つ層状化合物の有機変性体を含み、より好ましい含有量は0.5~5重量部である。0.5重量部未満では機械特性や耐熱性の向上効果が少

なく、10重量部を越えると層状化合物の分散が困難となる。

【0019】本発明のポリエステル複合材料中では、層状化合物の有機変性体は単層のレベルでの高分散している。ここでいう単層レベルでの高分散とは、層状化合物の有機変性体の大部分が、1層から3層の状態では、ポリエステル中に遍在することなく分散していることをいう。好ましい分散状態は、層状化合物の有機変性体の平均重心点間距離が80オングストローム以上で、かつ凝集物の含有率が熱可塑性ポリエステル100重量部に対し0.5重量部未満である。さらに好ましい分散状態は、平均重心点間距離が150オングストローム以上で凝集物が0.1重量部未満である。

【0020】ここでいう平均重心点間距離とは、1層から3層の状態では分散している有機変性体と隣接する有機変性体との重心点間距離の平均値である。一般に層状化合物をポリマと複合させた時の層状化合物の分散状態の指標としては、X線回折等で測定できる層間距離が用いられるが、本発明においては層の大部分が1層から3層のレベルでバラバラにポリエステル中に高分散しているために、このような層間距離を分散状態の指標として用いることはできない。そこで分散状態の指標としては、平均重心点間距離を用いる。また、凝集物とは、層状化合物の有機変性体が層間にポリマを含むことなく、4層以上の積層体のままポリエステル中に存在しているものをいう。重心点間距離は平均重心点間距離として80オングストローム以上であることが好ましく、さらに好ましくは150オングストローム以上である。また、層状化合物の有機変性体が分散せずに残った凝集物が存在すると、これらは複合材料中では異物として作用するので、複合材料の靱性を著しく低下させ、また層と層との結合力が弱いために、複合材料に応力が働いた場合、破壊点となり強度低下の原因となるので好ましくない。複合材料中の凝集物の量は、熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.5重量部未満であることが好ましく、0.1重量部未満がさらに好ましい。これ以上凝集物が存在する場合には靱性は著しく低下し、強度の向上も小さくなる。

【0021】本発明の複合材料中には、ヒンダードフェノール系化合物または、有機ホスファイトまたは有機ホスナイト化合物を含むことが好ましい。一般に有機カチオンの耐熱性は低いために熱可塑性ポリエステルの重合、有機カチオンの分解物による着色が生じる。そこで、有機カチオンの分解物の熱可塑性ポリエステルに対する影響を軽減するために上記の安定剤を添加することが好ましい。

【0022】本発明に用いるヒンダードフェノール系化合物は分子量400以上のものが好ましく、具体的には、トリエチレングリコールビス〔3-（3-ト-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピ

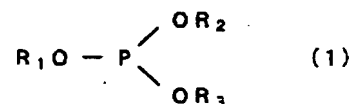
ネート〕、1,6-ヘキサンジオールビス〔3-（3,5-ジ-ト-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ト-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、N,N'-ヘキサメチレン〔3,5-ジ-ト-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナミド〕、2-ト-ブチル-6-（3'-ト-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、3,9-ビス〔2-（3-（3-ト-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ）-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサピロ〔5,5〕ウンデカンなどがあげられる。この中でトリエチレングリコールビス〔3-（3-ト-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオールビス〔3-（3,5-ジ-ト-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ト-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕が特に好ましい。

【0023】本発明において、これらの特定のヒンダードフェノール化合物は1種または2種以上併用して使用する事が可能であり、本発明のポリエステル複合材料全量に対してその含有量は、0.02から2重量%が好ましい。

【0024】本発明に用いる有機ホスファイト、またはホスナイト化合物は少なくとも1つのP-O結合が芳香族基に結合しているものが好ましい。このような化合物は化学式（1）、（2）で表わされる。

【0025】

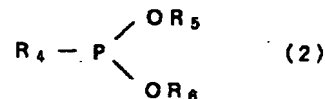
【化1】



ここで、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ のうちの少なくとも1つは炭素数6から30の芳香族基であり、その他の $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は水素、もしくは炭素数1から30の脂肪族基である。

【0026】

【化2】



ここで、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ のうちの少なくとも1つは炭素数6から30の芳香族基であり、その他の $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ は水素、もしくは炭素数1から30の脂肪族基である。

【0027】このような化合物の具体例としては次のものを挙げることができる。

【0028】トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンホスホナイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル-ジ-トリデシル)ホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、トリス(ミックストモノおよびジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、4,4'-イソプロピリデン-ビス(フェニル-ジアルキルホスファイト)などが挙げられ、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスホナイトなどが好ましく使用できる。

【0029】本発明において、これらの特定の有機ホスファイト、またはホスホナイト化合物は1種または2種以上併用して使用する事が可能であり、これらの化合物を添加する場合にはポリエステル複合材料全量に対してその含有量は、効果とポリエステルの滞留安定性の点から0.02から2重量%が好ましい。

【0030】本発明のポリエステル複合材料の製造方法は、(1)層状化合物の層間カチオンと有機カチオンとのイオン交換反応による有機変性体の製造工程、(2)有機変性体の層間へのモノマーの導入工程、(3)重合工程の各工程からなる方法が好ましい。

【0031】ここで(1)の層状化合物の層間カチオンと有機カチオンのイオン交換反応による有機化は、水中に分散した層状化合物と有機カチオンの水溶液とを反応させることにより行う。またこのようなイオン交換反応は、有機カチオンの溶解する極性有機溶媒中または水と有機溶媒の混合溶媒中でも行うことができる。

【0032】(2)のモノマーの層間への導入工程はポリエステル中に層状化合物の有機変性体が高分散するための最も重要な工程である。重合前にモノマーを層状化合物の層間に導入し、層間を十分に広げた後に重合を行うことによってはじめて層状化合物の単層レベルでの分散が達成される。層間にモノマーを導入する為には、モノマー中で層を拡げる力を与えることが必要である。力は層面に対し垂直に与えるか、相対する面のそれぞれ反対方向に平行に与えることが望ましい。このような力を与えることにより層を破壊することなくモノマーを層間に導入することができる。通常の攪拌装置でせん断力を与える

と、粒子の粉碎効果はあるものの層間へのモノマーの導入は起こらない。このような力を与える装置の具体例としては超音波照射装置、ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザーなどが挙げられる。超音波照射装置を用いる場合、超音波を照射することによりキャビテーションまたは共鳴振動の効果により、層間を広げる力が働きモノマーが導入される。超音波の出力は特に制限はなく、20キロヘルツ以上であれば通常本発明の効果が発揮されるが、実用上は20~1000キロヘルツが望ましい。ホモジナイザーでは回転体内のせん断力により大きなせん断力が働き、モノマーが層間に導入される。この場合、せん断速度は1000 sec<sup>-1</sup>以上であることが好ましく、さらに好ましくは5000 sec<sup>-1</sup>以上である。高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーの場合には、せん断力に加え、キャビテーションの効果も加わるのでさらに効果が高い。モノマー導入後の層間距離は20オングストローム以上が望ましく、さらに望ましくは30オングストローム以上である。

【0033】重合工程におけるポリエステルの重合方法は特に限定されるものではなく通常の重合方法を用いることができる。

【0034】本発明のポリエステル複合材料に、上記ヒンダードフェノール化合物、および/または有機ホスファイトまたはホスホナイト化合物を添加する場合には、ポリエステルの重合時に添加する方法と重合後に添加する方法のいずれの方法でもよいが、重合反応完了時まで添加する方法がより好ましい。

【0035】本発明の複合材料に対してエポキシ化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物およびジリジン化合物などのポリエステルの耐加水分解性を向上せしめるような化合物を併用してもよい。

【0036】本発明の複合材料は、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の添加剤、例えば紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、離形剤、染料および顔料を含む着色剤、核化剤および難燃剤などの1種または2種以上をさらに含有することができる。

【0037】また少量の他の熱可塑性樹脂(例えばポリエチレン、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサ이드など)、熱硬化性樹脂(例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂など)および軟質熱可塑性樹脂(例えばエチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリエステルエラストマー、エチレン/プロピレン-1共重合体など)などを含有することもできる。

【0038】本発明の複合材料は、靱性を要求されない用途に対しては無機充填剤を含有させて用いることがで

きる。ここでいう無機充填剤とは繊維状、粒子状あるいはフレーク状の充填剤を意味し、例えば、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、セラミックファイバー、アスベスト、ワラストナイト、タルク、クレー、珪藻土、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバレーン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄、チタン酸バリウム、フッ化カルシウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、金属粉、ノバキュライト、ドーソナイト、白土およびカーボンブラックなどが挙げられる。

【0039】上記の添加剤や他の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、軟質熱可塑性樹脂及び無機充填剤を本発明の複合材料に添加する場合、公知の熔融混合機、即ち単軸または2軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなどを使用することができる。

【0040】得られた複合材料は、通常公知の射出成形、押出成形などの任意の方法で成形できる。また、シート、フィルムおよび繊維としても用いることができる。得られた成形品、フィルム、繊維は優れた耐熱性、機械的性質を有しており、電気・電子部品、自動車部品、機械部品などの種々の用途に使用することができる。具体的には、特にコネクタ、小型摺動部品、包装用フィルム、フューエルチューブ、ブロー成形品などに有用である。

【0041】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳述する。なお実施例中の部数は全て重量基準である。

【0042】平均重心点間距離は倍率20万倍の透過型電子顕微鏡写真を用い、有機変性体の平均重心点間距離を測定した。ただし、分散状態の悪いものについては、X線回折により求めた層間距離を平均重心点間距離として用いた。凝集物含有率は10万倍の倍率の透過型電子顕微鏡写真を用い、画像解析により測定した。ただし、分散状態が悪く凝集物の多いものについては、散乱角( $2\theta$ )が2度以上のX線回折のピーク面積から含有率を求めた。

【0043】得られた複合体のポリマの固有粘度はオークロロフェノール溶液で25℃で測定した。また、表中に示した各種特性は下記の方法により測定した。

【0044】

引張特性	ASTM D638
曲げ特性	ASTM D790
衝撃特性	ASTM D256
熱変形温度	ASTM D648
耐熱特性	160℃で200時間乾熱処理し

た後の色調

実施例1

200gのモンモリロナイト(イオン交換容量1.2 meq/g)を20Lの水に分散し、これに12-アミノドデカン酸塩酸塩120gを加え、70℃で2時間攪拌した。次に吸引濾過し、塩素イオンが検出されなくなるまで温水で十分に洗浄した後、70℃で真空乾燥し有機変性体Iを得た。

【0045】この有機変性体I 10gを1,4-ブタンジオール1350gに加え、超音波発生装置を用い、40キロヘルツの超音波を照射することにより80℃で4時間膨潤処理を行った。次にテレフタル酸1250g、テトラブチルチタネート0.8gを加え常法に従いエステル化反応、重縮合反応を行った。得られたポリブチレンテレフタレート(PBT)複合材料は、シリンダ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い試験片を作成し評価を行った。

【0046】実施例2

有機変性体Iの量を20gとした他は実施例1と同様にしてPBT複合材料を製造し、評価を行った。

【0047】実施例3

有機変性体Iの量を60gとした他は実施例1と同様にしてPBT複合材料を製造し、評価を行った。

【0048】実施例4

有機変性体Iの量を180gとした他は実施例1と同様にしてPBT複合材料を製造し、評価を行った。

【0049】実施例5

実施例1と同様の方法で得た有機変性体I 20gを1,4-ブタンジオール1350g、ジメチルテレフタレート1450gに加え、150℃に加熱しジメチルテレフタレートが溶融した状態でホモジナイザーを用い、攪拌を行った。その後テトラブチルチタネート0.8gを加え、常法に従いエステル交換反応、重縮合反応を行った。得られたPBT複合材料は、シリンダ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い試験片を作成し評価を行った。

【0050】実施例6

有機変性体Iの量を60gとした他は実施例5同様にしてPBT複合材料を製造し、評価を行った。

【0051】実施例7

有機変性体Iの量を180gとした他は実施例6と同様にしてPBT複合材料を製造し、評価を行った。

【0052】実施例8

200gのモンモリロナイト(イオン交換容量1.2 meq/g)を20Lの水に分散し、これに平均重合度10のヒドロキシポリエチレングリコール末端アミン塩酸塩140gを加え、70℃で2時間攪拌した。次に吸引濾過し、塩素イオンが検出されなくなるまで温水で十分に洗浄した後、70℃で真空乾燥し有機変性体IIを得た。



【0053】この有機変性体II 70 gを1, 4-ブタンジオール1350 gに加え、80℃で超音波発生装置を用い、40キロヘルツの超音波で4時間膨潤処理を行った。次にテレフタル酸1250 g、テトラブチルチタネート0.8 gを加え常法に従いエステル化反応、重縮合反応を行った。得られたPBT複合材料は、シリンダ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い試験片を作成し評価を行った。

【0054】実施例9

200 gのモンモリロナイト（イオン交換容量1.2 meq/g）を20 Lの水に分散し、これにジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライド100 gを加え、70℃で2時間撹拌した。次に吸引濾過し、塩素イオンが検出されなくなるまで温水で十分に洗浄した後、70℃で真空乾燥し有機変性体IIIを得た。

【0055】この有機変性体III 24 gを1, 4-ブタンジオール1350 gに加え、80℃で超音波発生装置を用い、40キロヘルツの超音波で5時間膨潤処理を行った。次にテレフタル酸1250 g、テトラブチルチタネート0.8 gを加え常法に従いエステル化反応、重縮合反応を行った。得られたPBT複合材料は、シリンダ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い試験片を作成し評価を行った。

【0056】実施例10

200 gの合成ヘクトライト（イオン交換容量1.0 meq/g）を20 Lの水に分散し、これに12-アミノデカン酸塩酸塩100 gを加え、70℃で2時間撹拌した。次に吸引濾過し、塩素イオンが検出されなくなるまで温水で十分に洗浄した後、70℃で真空乾燥し有機変性体IVを得た。

【0057】この有機変性体IV 59 gを1, 4-ブタンジオール1350 gに加え、80℃で超音波発生装置を用い、40キロヘルツの超音波で4時間膨潤処理を行った。次にテレフタル酸1250 g、テトラブチルチタネート0.8 gを加え常法に従いエステル化反応、重縮合反応を行った。得られたPBT複合材料は、シリンダ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い試験片を作成し評価を行った。

【0058】実施例11

200 gの合成サボナイト（イオン交換容量1.0 meq/g）を20 Lの水に分散し、これに12-アミノデカン酸塩酸塩100 gを加え、70℃で2時間撹拌した。次に吸引濾過し、塩素イオンが検出されなくなるまで温水で十分に洗浄した後、70℃で真空乾燥し有機変性体Vを得た。

【0059】この有機変性体V 58 gを1, 4-ブタンジオール1350 gに加え、80℃で超音波発生装置を用い、40キロヘルツの超音波で4時間膨潤処理を行った。次にテレフタル酸1250 g、テトラブチルチタネート0.8 gを加え常法に従いエステル交換反応、重縮

合反応を行った。得られたPBT複合材料は、シリンダ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い試験片を作成し評価を行った。

【0060】実施例12

重合反応時にペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕2 gを加えた他は、実施例1と同様にPBT複合材料を得て評価を行った。

【0061】実施例13

重合反応後にテトラキス〔2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル〕4, 4'-ビフェニレンホスフォナイト2 gを加えた他は、実施例1と同様にPBT複合材料を得て評価を行った。

【0062】比較例1

固有粘度0.83のPBTについて、実施例1と同様に射出成形を行い試験片を作成し評価を行った。

【0063】比較例2

モンモリロナイト50 gをエポキシシラン系のシランカップリング剤（東レシリコン製SH-6040）の10%メタノール溶液30 gでカップリング剤処理した後、固有粘度0.83のPBTと250℃に設定した2軸スクリー押出機を使用して熔融混練しPBT複合材料を得た。この複合材料を実施例1と同様に射出成形を行い試験片を作成し評価を行った。

【0064】比較例3

モンモリロナイト50 gを無処理のまま用いた他は、実施例1と同様に射出成形を行い試験片を作成し評価を行った。

【0065】比較例4

実施例1と同様の方法で有機変性体Iを得た後、超音波処理を行なわなかった他は、実施例1と同様に重合反応を行いPBT複合材料を得た。この複合材料を実施例1と同様に射出成形を行い試験片を作成し、評価を行った。

【0066】比較例5

実施例1と同様の方法で得た有機変性体I 60 gと固有粘度0.83のPBT 1700 gを250℃に設定した2軸スクリー押出機を使用して熔融混練しPBT複合材料を得た。この複合材料を実施例1と同様に射出成形を行い試験片を作成し、評価を行った。

【0067】比較例6

ポリ(ε-カプロラクトン) 70 gを重合前に添加した他は、比較例4と同様にPBT複合材料を製造した。この複合材料を実施例1と同様に射出成形を行い試験片を作成し、評価を行った。

【0068】比較例7

有機変性体Iの量を220 gとした他は実施例1と同様に複合材料を製造した。この複合材料を実施例1と同様に射出成形を行い試験片を作成し、評価を行っ

た。

【0069】比較例8

直径13 $\mu$ m、長さ3mmのチョップドストランド状のガラス繊維200gと2000gの固有粘度0.83のPBTを250℃に設定した2軸スクリー押出機を使用して熔融混練しPBT複合材料を製造した。この複合材料を実施例1と同様に射出成形を行い試験片を作成し、評価を行った。

【0070】実施例14

実施例1と同様に得た有機変性体I 10gをエチレングリコール930gに添加し、80℃で超音波発生装置を用い、40キロヘルツの超音波で4時間処理した。次にジメチルテレフタレート1450g、酢酸マンガニ1.1gを加え常法に従いエステル交換反応、重縮合反応を行った。得られたポリエチレンテレフタレート(PET)複合材料は、シリンダ温度280℃、金型温度140℃で射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0071】実施例15

有機変性体Iの量を20gとした他は実施例14と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0072】実施例16

有機変性体Iの量を60gとした他は実施例14と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0073】実施例17

有機変性体Iの量を180gとした他は実施例14と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0074】実施例18

実施例9と同様に得た有機変性体III 24gをエチレングリコール1350gに加え、80℃で超音波発生装置を用い、40キロヘルツの超音波で4時間膨潤処理を行った。次にジメチルテレフタレート1450g、酢酸マンガニ1.1gを加え常法に従いエステル交換反応、重縮合反応を行った。得られたPET複合材料は、シリンダ温度280℃、金型温度140℃で射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0075】比較例9

固有粘度0.81のPETについて、実施例14と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0076】比較例10

比較例2と同様に得たモノシリロナイトをエポキシシラン系シランカップリング剤(東レシリコン製SH-4070)でカップリング処理した後、固有粘度0.81のPETと280℃に設定した2軸スクリー押出機を使用して熔融混練しPET複合材料を得た。この複合材料を実施例14と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0077】比較例11

実施例1と同様の方法で有機変性体Iを得た後、超音波処理を行なわない他は実施例14と同様に重合反応

を行いPET複合材料を得た。この複合材料を実施例14と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0078】比較例12

実施例1と同様の方法で得た有機変性体I 60gと固有粘度0.81のPETを280℃に設定した2軸スクリー押出機を使用して熔融混練しPET複合材料を製造した。この複合材料を実施例14と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0079】比較例13

ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)70gを重合前に添加した他は比較例11と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0080】実施例19

実施例1と同様に得た有機変性体I 10gを、シス/トランス比=35:75のシクロヘキサジメタノール2160gに添加し、80℃で超音波発生装置を用い、40キロヘルツの超音波で6時間処理した。次にジメチルテレフタレート1450g、テトラブチルテレフタレート1.0gを加え常法に従いエステル交換反応、重縮合反応を行った。得られたポリ(1,4-シクロヘキシンジメチレンテレフタレート)(PCT)複合材料は、シリンダ温度295℃、金型温度130℃で射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0081】実施例20

有機変性体Iの量を20gとした他は実施例19と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0082】実施例21

有機変性体Iの量を60gとした他は実施例1と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0083】実施例22

有機変性体Iの量を180gとした他は実施例1と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0084】実施例23

実施例9と同様に得た有機変性体III 24gを、シス/トランス比=35:75のシクロヘキサジメタノール2160gに加え、80℃で超音波発生装置を用い、40キロヘルツの超音波で6時間膨潤処理を行った。次にテレフタル酸ジメチル1450g、テトラブチルチタネート1.0gを加え常法に従いエステル交換反応、重縮合反応を行った。得られたPCT複合材料は、シリンダ温度295℃、金型温度130℃で射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0085】比較例14

シクロヘキサジメタノール残基のシス/トランス比=35:75で固有粘度0.82のPCTを実施例19と同様に射出成形を行い試験片を作製し、評価を行った。

【0086】比較例15

比較例2と同様に得たモノシリロナイトをエポキシシラ

ン系シランカップリング剤（東レシリコン製SH-4070）でカップリング処理した後、固有粘度0.82のPCTと295℃に設定した2軸スクリー押出機を使用して熔融混練しPCT複合材料を得た。この複合材料を実施例19と同様にして試験片を作製し、評価を行った。

【0087】比較例16

実施例1と同様の方法で有機変性体Iを得た後、超音波処理を行わない他は実施例19と同様にして重合反応を行いPCT複合材料を得た。この複合材料を実施例19と同様にして試験片を作製し、評価を行った。

【0088】比較例17

実施例1と同様の方法で得た有機変性体Iと固有粘度0.82のPCTを295℃に設定した2軸スクリー

押出機を使用して熔融混練しPCT複合材料を製造した。この複合材料を実施例19と同様にして試験片を作製し、評価を行った。

【0089】比較例18

ポリ(ε-カプロラクトン)70gを添加した他は比較例16と同様にしてPCT複合材料を製造した。この複合材料を実施例19と同様にして試験片を作製し、評価を行った。

【0090】得られた複合材料中のポリマの固有粘度はいずれも0.75～0.85の範囲であった。結果を表1, 2, 3, 4に示す。

【0091】

【表1】

表1 実施例1~13

	実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
PBT樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
有機酸性体		I	I	I	I	I	I	II	III	IV	V	I	I
有機酸性体	重量部	0.5	1	3	9	1	3	3	1	3	3	3	3
重合前層間距離	μm	35	35	33	30	36	31	50	37	28	27	28	28
平均重心点間距離	μm	>200	190	175	95	185	173	85	175	148	170	172	168
凝集物含有率	重量部	<0.1	<0.1	0.1	0.4	<0.1	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
引張降伏強度	MPa	60	62	75	94	60	72	98	67	59	70	65	73
引張断伸び	%	145	148	141	53	130	115	43	155	70	112	118	135
曲げ降伏強度	MPa	95	101	112	135	100	105	132	105	88	116	115	110
曲げ弾性率	MPa	2710	2850	3420	4450	2850	3330	4410	3080	2650	3100	3150	3395
熱変形温度 14.5k/cm <sup>2</sup>	℃	91	102	119	153	101	114	150	108	75	113	114	119
70℃下衝撃強度	kJ/m <sup>2</sup>	142	140	135	98	138	131	95	132	88	123	121	125
乾燥処理後色調		黄	黄	橙	茶	—	—	—	—	—	—	—	白

【0092】

【表2】

表2 比較例1~8

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
PBI樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
有機変性体含量		-	ベンゾナフチンフェニル						GF
有機変性体量	重量部	-	3	3	3	3	3	11	10
重合前厚さ	mm	-	-	13	17	-	17	17	-
平均重心点間距離	mm	-	13	15	25	21	38	65	-
凝集物含有率	重量部	-	3	2.9	1.9	2.7	1.7	0.88	-
引張降伏強度	MPa	54	56	50	58	50	60	85	75
引張破断伸び	%	150	15	10	25	5	32	12	4
曲げ降伏強度	MPa	83	83	83	88	77	91	102	120
曲げ弾性率	MPa	2430	2510	2510	2590	2550	2720	4720	4150
熱変形温度 14.6kg/cm <sup>2</sup>	°C	59	65	64	75	68	77	155	163
70° 衝撃強度	kJ/m <sup>2</sup>	151	72	53	91	48	101	45	25
乾熱処理後色調		白	-	-	-	-	-	-	-

【0093】

【表3】

表3 実施例14~18、比較例9~13

	実施例							比較例						
	14	15	16	17	18	9	10	11	12	13	10	11	12	13
PEI樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
有機溶剤の種類		I	I	I	I	III	不明物質	I	I	I				
有機溶剤の体積	重量部	0.5	1	3	9	1	3	3	3	3				
平均重心点間距離	μm	>200	180	165	102	85	13	19	20	35				
凝集物含有率	重量部	<0.1	<0.1	0.06	0.35	0.31	3	2.2	2.6	1.8				
引張強さ	MPa	65	71	82	96	63	58	58	61	56				
引張断伸び	%	48	45	36	22	24	55	15	8	21				
曲げ強さ	MPa	107	122	132	148	105	95	98	103	105				
曲げ弾性率	MPa	3120	3260	3720	4820	3120	2810	2900	2940	3050				
熱変形温度 11.4N/cm <sup>2</sup>	℃	95	108	132	175	92	81	92	90	95				
71℃下の引張強さ	N/cm <sup>2</sup>	105	101	95	61	58	95	30	35	51				

【0094】

【表4】

表4 実施例19~23、比較例14~18

		実施例					比較例									
		19	20	21	22	23	14	15	16	17	18	14	15	16	17	18
PCT樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
有機溶剤の種類		I	I	I	I	III	-	モノリカル	I	I	I	I	I	I	I	I
有機溶剤の体積	重量部	0.5	1	3	9	1	-	-	3	3	3	3	3	3	3	3
平均重心点間距離	μm	155	141	131	82	88	-	-	13	19	18	27	27	27	27	27
繊維含有率	重量部	0.11	0.18	0.24	0.49	0.41	-	-	3	2.1	2.6	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
引張強度	MPa	61	65	74	91	62	55	55	40	45	60	60	60	60	60	60
引張伸び	%	6	6	5	4	5	6	6	3	3	2	4	4	4	4	4
曲げ強度	MPa	111	120	133	164	110	101	105	105	118	98	98	98	98	98	98
曲げ弾性率	MPa	2620	2810	3180	4380	2710	2350	2580	2540	2560	2550	2550	2550	2550	2550	2550
熱変形温度 11.5N/cm <sup>2</sup>	℃	128	138	155	208	122	110	115	116	128	124	124	124	124	124	124
70℃ 1時間強度	kJ/m <sup>2</sup>	65	58	55	48	52	62	33	23	25	28	28	28	28	28	28

【0095】

【発明の効果】表1、2、3及び4に示した結果から明らかに、本発明のポリエステル複合材料は、剛性、強度、耐熱性に優れると同時に韌性に優れているこ

とがわかる。また、加工性、表面外観にも優れることから、成形品、フィルム、繊維として電気・電子部品、自動車部品、機械部品などの種々の用途に有用である。